

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/037935 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 163/10,  
175/14, C08G 59/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011561

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Oktober 2003 (17.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 1598/2002 21. Oktober 2002 (21.10.2002) AT(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA GMBH  
[AT/AT]; Bundesstrasse 175, A-8402 Wernsdorf (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AWAD, Rami-  
Raimund [AT/AT]; Eichenweg 39, A-8042 Graz (AT).  
LUNZER, Florian [AT/AT]; Wittekweg 11, A-8010  
Gratkorn (AT). GERLITZ, Martin [AT/AT]; Neufeldweg  
181, A-8041 Graz (AT).(74) Anwalt: DECKERS, Hellmuth; Bahnhofstrasse 26A,  
55218 Ingelheim (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG)— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität  
einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17  
Ziffer iii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG,  
AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent  
(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE,  
SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AQUEOUS NON-IONICALLY STABILISED EPOXY RESINS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE NICHTIONISCH STABILISIERTE EPOXIDHARZE

(57) Abstract: The invention relates to aqueous radiation-hardenable, non ionically stabilised resins ABC containing binding agents; containing components of epoxy resins A which are modified by polyethylene glycol, epoxy resins B which are devoid of polyethylene glycol, and acids C which are olefinically unsaturated. At least 50 % of all the reaction products derived from the epoxy resins A and B contain at least one ester group which is formed by reacting a terminal epoxy group with an olefinically unsaturated acid C. The invention also relates to methods for the production of said resins and the use thereof as coating agents.

(57) Zusammenfassung: Wässrige strahlenhärtbare Bindemittel enthaltend nichtionisch stabilisierte Epoxidharze ABC, die Bausteine enthalten von mit Polyäthylenglykol modifizierten Epoxidharzen A, von Epoxidharzen B, die frei von Polyäthylenglykol sind, und von olefinisch ungesättigten Säuren C, und dass mindestens 50 % aller von den Epoxidharzen A und B abgeleiteten Reaktionsprodukte mindestens eine Estergruppe enthalten, die durch Reaktion einer endständigen Epoxidgruppe mit einer olefinisch ungesättigten Säure C gebildet ist, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung als Beschichtungsmittel.



- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für den folgenden Bestimmungsstaat US

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Wäßrige nichtionisch stabilisierte Epoxidharze

Die Erfindung betrifft wäßrige nichtionisch stabilisierte Epoxidharze. Des weiteren betrifft sie Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als strahlenhärtbare Bindemittel insbesondere für coil-coating-Lacke.

Wäßrige strahlenhärtbare Bindemittel sind beispielsweise aus der EP-B 0 694 531 bekannt. Die damit hergestellten Lackfilme sind zwar elastisch, ergeben jedoch nur ungenügenden Korrosionsschutz.

Strahlenhärtbare Bindemittel, die ohne Lösungsmittel (in Substanz) oder gelöst in einem organischen Lösungsmittel vorliegen, haben bei (für die angestrebten physikalischen Eigenschaften) ausreichendem Polymerisationsgrad eine deutlich höhere Viskosität in der Applikationsform als wäßrige Systeme. Ein Absenken der Viskosität ist nur durch den Zusatz von Reaktivverdünnern möglich. Die Viskosität wäßriger Dispersionen ist dagegen nicht vom Polymerisationsgrad der dispersen Phase, sondern im wesentlichen nur von ihrem Volumenanteil in der Dispersion abhängig.

Wäßrige Lacke zur Anwendung bei dem sogenannten "coil coating"-Verfahren sind beispielsweise bekannt aus der US-A 5,763,507. Diese Lacke basieren auf Bindemitteln abgeleitet von mit (Meth)Acrylaten modifizierten wasserverdünnbaren Epoxidharzen und ergeben befriedigenden Korrosionsschutz; sie werden mit Methyolgruppen-haltigen Harzen, insbesondere Resolen, gehärtet. Die Härtungstemperatur im Durchlaufofen beträgt 240 °C.

Gegenüber diesem Stand der Technik besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, solche Bindemittel auf Basis von wasserverdünnbaren Epoxidharzen bereitzustellen, die bei niedriger Temperatur gehärtet werden können, insbesondere durch die Einwirkung von energiereicher Strahlung. Dabei soll der bei der Beschichtung gebildete Film schnell auf dem Substrat auf trocknen, zu elastischen Filmen härtbar sein und das Substrat wirkungsvoll vor Korrosion schützen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung von wäßrigen Bindemitteln, die wäßrige nichtionisch stabilisierte Epoxidharze mit radikalisch polymerisierbaren Gruppen enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Bindemittel enthaltend wäßrige nichtionisch stabilisierte Epoxidharze **ABC** mit olefinisch ungesättigten Gruppen, die Bausteine enthalten abgeleitet von mit Polyäthylenglykol modifizierten Epoxidharzen **A**, von Polyoxyäthylengruppen freien Epoxidharzen **B** und von olefinisch ungesättigten Säuren **C**.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mischungen der wäßrigen nichtionisch stabilisierten Epoxidharze **ABC** mit ungesättigten Urethanen **DEF** abgeleitet von mehrfunktionellen Isocyanaten **D**, von mehrfunktionellen aliphatischen Alkoholen **E** und von Hydroxylgruppen-haltigen olefinisch ungesättigten Verbindungen **F**.

Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung der wäßrigen nichtionisch stabilisierten Epoxidharze **ABC**, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus den Epoxidharzen **ABC** und den ungesättigten Urethanen **DEF**.

Des weiteren betrifft die Erfindung eine bevorzugte Ausführungsform, in der das nichtionisch stabilisierte Epoxidharz **ABC**, gegebenenfalls in Mischung mit den ungesättigten Urethanen **DEF**, gemischt wird mit Umsetzungsprodukten **G'GHI** aus Epoxidharzen **G'** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und Reaktionsprodukten **GHI** von Epoxidharzen **G**, Fettsäuren **H** und Aminen **I**, die beschrieben sind in der europäischen Patentanmeldung EP-A 1 233 034.

Dabei enthalten mindestens 50 % aller von den Epoxidharzen **A** und **B** abgeleiteten Reaktionsprodukte mindestens eine Estergruppe, die durch Reaktion einer endständigen Epoxidgruppe mit einer olefinisch ungesättigten Säure **C** gebildet ist.

Die Epoxidharze **A** enthalten Bausteine von mehrfunktionellen Epoxidharzen wie unter **B** beschrieben mit mindestens 2 Epoxidgruppen je Molekül und von Polyäthylenglykolen mit zwei Hydroxylgruppen je Molekül. Derartige modifizierte Epoxidharze sind beispielsweise aus der DE-A 36 43 751 bekannt, deren dies betreffende Offenbarung durch die Bezugnahme hier inkludiert wird. Anstelle des Polyäthylenglykols können auch Copolyätherpolyole mit Äthylenoxy- und Propylenoxy-Bausteinen eingesetzt werden, wobei diese blockartig oder statistisch verteilt sein können. Dabei sind solche Copolyätherpolyole bevorzugt, die mindestens Massenanteile von 50 %, bevorzugt mindestens 70 %, und insbesondere mindestens 80 % von

Äthylenoxy-Gruppen enthalten. Es ist auch möglich, ein hydrophiles Epoxidharz durch Reaktion eines Polyepoxids mit einem primären oder sekundären Polyäthylen-(propylen)-glykolmonoätheramin (Handelsbezeichnung ®Jeffamine) oder durch Umsetzung eines OH-Gruppen-haltigen Polyepoxides mit einem Diisocyanat und einem Polyäthylen-(propylen)-glykolmonoäther herzustellen, wie in der EP-A 0 661 314 beschrieben. Bevorzugt sind solche Epoxidharze A, die abgeleitet sind von Polyäthylenglykolen mit gewichtsmittlerer molarer Masse  $M_w$  von 200 bis 20000, bevorzugt von 300 bis 10000 g/mol. Weiter sind solche Epoxidharze A bevorzugt, bei deren Herstellung ein Verhältnis der Anzahl der Hydroxylgruppen in dem Polyäthylenglykol zur Anzahl der Epoxidgruppen im Epoxidharz von ca. 1:0,8 bis ca. 1:4, bevorzugt 1:1 bis 1:3,5 eingehalten wird, und weiter solche Epoxidharze A, deren spezifischer Gehalt an Epoxidgruppen zwischen 2,5 und 200 mmol/kg ("Epoxidäquivalentgewicht von 5 bis 400 kg/mol) liegt.

Die Epoxidharze B, die frei von Polyoxyäthylengruppen sind, sind ausgewählt aus Verbindungen, die im Mittel mehr als eine Epoxidgruppe, vorzugsweise zwei Epoxidgruppen, pro Molekül enthalten. Diese Epoxidverbindungen (Epoxidharze) können dabei sowohl gesättigt als auch ungesättigt, sowie aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder hetero-cyclisch sein und auch Hydroxylgruppen aufweisen. Sie können weiterhin solche Substituenten enthalten, die unter den Mischungs- oder Reaktionsbedingungen keine störenden Nebenreaktionen verursachen, beispielsweise Alkyl- oder Arylsubstituenten, Äthergruppierungen und ähnliche. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Glycidyläther mehrwertiger Phenole oder mehrwertiger Alkohole, deren spezifischer Gehalt an Epoxidgruppen zwischen 1,1 und 6,7 mol/kg liegt ("Epoxidäquivalentgewicht" oder "EV-Wert" zwischen 150 und 900 g/mol), insbesondere jedoch zwischen 1,5 und 6,7 mol/kg (zwischen 150 und 650 g/mol) liegt und die Hydroxylzahlen von 0 bis 200 mg/g, vorzugsweise 5 bis 100 mg/g aufweisen.

Die Hydroxylzahl ist gemäß DIN EN ISO 4629 (DIN 53 240) definiert als der Quotient derjenigen Masse  $m_{\text{KOH}}$  an Kaliumhydroxid, die genauso viel Hydroxylgruppen aufweist wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse  $m_B$  dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

Als mehrwertige Phenole sind beispielsweise zu nennen: Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis-(4'-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), Isomerengemische des Dihydroxydiphenylmethans

(Bisphenol F), 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis-(4'-hydroxyphenyl)-1,1-äthan, Bis-(4'-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, Bis-(4'-hydroxy-tert.-butylphenyl)-2,2-propan, Bis-(2-hydroxynaphthyl)-methan, 1,5-Dihydroxynaphthalin, Tris-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-äther, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon sowie die Chlorierungs- und Bromierungsprodukte der vorstehend genannten Verbindungen.

Es können auch Polyglycidyläther von Polyalkoholen verwendet werden, wie z.B. Äthandiol-1,2-diglycidyläther, Propandiol-1,2-diglycidyläther, Propandiol-1,3-diglycidyläther, Butandiol-diglycidyläther, Pentandiol-diglycidyläther, Neopentylglykoldiglycidyläther, Hexandiol-diglycidyläther, Diäthylenglykoldiglycidyläther, Dipropylenglykoldiglycidyläther, höhere Polyoxyalkylenglykoldiglycidyläther, wie z. B. höhere Polyoxyäthylenglykoldiglycidyläther und Polyoxypropylenglykoldiglycidyläther, Mischpolyoxyäthylen-propylenglykoldiglycidyläther, Polyoxytetramethylenglykoldiglycidyläther, Polyglycidyläther des Glycerins, Trimethylolpropan, Trimethyloläthans, Pentaerythrit, Sorbits, Polyglycidyläther von oxalkylierten Polyolen wie z. B. des Glycerins, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Diglycidyläther des Cyclohexandimethanols, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)methans und 2,2-Bis-(4'-hydroxycyclohexyl)propan, Polyglycidyläther des Rizinusöls oder des Triglycidyltris-(2-hydroxy-äthyl)-isocyanurats. Vorzugsweise werden Polyglycidyläther mit einem spezifischen Gehalt an Epoxidgruppen von 1,25 bis 6,7 mol/kg ("Epoxidäquivalentgewicht" von 150 bis 800 g/mol), insbesondere von 2,5 bis 3,4 mol/kg (300 bis 400 g/mol) eingesetzt. Weiterhin können auch Polyglycidylester von Polycarbonsäuren eingesetzt werden, die man durch die Umsetzung von Epichlorhydrin oder ähnlichen Epoxyverbindungen mit einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäure, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und höhere Dicarbonsäurediglycidylester, wie z. B. dimerisierte bzw. trimerisierte Linolensäure, erhält. Beispiele sind Adipinsäurediglycidylester, Phthalsäurediglycidylester und Hexahydrophthalsäurediglycidylester. Dabei werden dieselben Bereiche der spezifischen Epoxidgruppen-Gehalte bevorzugt.

Die olefinisch ungesättigten Säuren C haben mindestens eine Säuregruppe, bevorzugt eine Carboxylgruppe, und mindestens eine olefinische Doppelbindung. Bevorzugt sind Säuren mit einer Doppelbindung in  $\alpha$ -Stellung zur Säuregruppe, und besonders bevorzugt sind solche

Verbindungen, die ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom tragen. Geeignete Säuren C sind insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure sowie die Halbesten der genannten zweibasigen Carbonsäuren.

Die mehrfunktionellen Isocyanate D sind mindestens difunktionell und können ausgewählt werden aus aromatischen und aliphatischen linearen, cyclischen oder verzweigten Isocyanaten, insbesondere Diisocyanaten. Bevorzugt werden Diisocyanate, wobei bis zu 5 % von deren Masse durch trifunktionelle oder höherfunktionelle Isocyanate ersetzt werden kann.

Die Diisocyanate besitzen vorzugsweise die Formel  $Q(NCO)_2$ , wobei Q für einen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 C-Atomen, insbesondere 4 bis 20 C-Atomen steht und vorzugsweise einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele derartiger bevorzugt einzusetzender Diisocyanate sind Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylpropan-(2,2), 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4- oder 2,6-Diisocyanatotoluol bzw. Gemische dieser Isomeren, 4,4'- oder 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylpropan-(2,2), p-Xylyldiisocyanat und  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-m- oder p-Xylyldiisocyanat sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Neben diesen einfachen Polyisocyanaten sind auch solche geeignet, die Heteroatome in dem die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Polyisocyanate, die Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen, acylierte Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisen. Bezüglich weiterer geeigneter Polyisocyanate sei beispielsweise auf die DE-A 29 28 552 verwiesen.

Die mehrfunktionellen aliphatischen Alkohole E haben mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül und 2 bis 150 Kohlenstoffatome, bevorzugt 3 bis 40, und insbesondere 4 bis 20 Kohlenstoffatome. Sie können linear, verzweigt oder cyclisch sein, und können auch

Fremdatome, wie Ätherbindungen, Esterbindungen oder sekundäre oder tertiäre Aminbindungen im Molekül enthalten. Derartige Verbindungen sind Ätheralkohole oder Polyätheralkohole wie Polyäthylenglykol, Polypropylenglykol, deren Mischungen und Copolymere und Polyoxybutylendiol ("Poly-THF"), sowie Polyesteralkohole und Aminoalkohole. Bevorzugt werden Glykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,2- und 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethyloläthan, Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, Ditrिमethyloläthan, Diglycerin, Ditrिमethylolpropan, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Di- und Tri-Propylenglykol, Diäthanolamin, N-Methyl-diäthanolamin, Triäthanolamin, äthoxyliertes Trimethylolpropan und äthoxyliertes Glycerin.

Besonders bevorzugt sind 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

Die Hydroxylgruppen-haltigen olefinisch ungesättigten Verbindungen F sind aliphatische ein- oder mehrfach ungesättigte Verbindungen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und mindestens einer Hydroxylgruppe. Besonders bevorzugt sind Allylalkohol, Hydroxyäthylacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat, 2- und 3-Hydroxypropyl-(meth)-acrylat, 1-Hydroxy-2-propyl-(meth)-acrylat, 4-Hydroxybutyl-(meth)-acrylat und 6-Hydroxyhexyl-(meth)-acrylat sowie die Acrylate und Methacrylate, die durch Umsetzung von (Meth)Acrylsäure mit 1,2-Epoxyverbindungen entstehen, insbesondere mit Estern oder Äthern des Glycidylalkohols mit einwertigem aliphatischen Alkoholen oder Säuren, die in bevorzugter Weise tertiäre oder quaternäre Kohlenstoffatome enthalten. Solche Verbindungen sind beispielsweise die Ester von Glycidylalkohol mit den als @Versatic-Säuren bezeichneten in  $\alpha$  - Stellung verzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung der Mischungen aus den wäßrigen nichtionisch stabilisierten Epoxidharzen ABC, bei dem zunächst aus einem mit Polyäthylenglykol modifizierten Epoxidharz A durch Umsetzung mit der dem Epoxidharz zugrundeliegenden Hydroxyverbindung und dem dem Epoxidharz zugrundeliegenden Diepoxid, wie bevorzugt mit Bisphenol A und dem Diglycidyläther des Bisphenols A im Sinne einer Advancement-Reaktion ein kettenverlängertes Harz hergestellt wird, dies mit einem nicht mit Polyoxyäthylengruppen modifizierten Epoxidharz B vermischt und im zweiten Schritt gemeinsam mit der olefinisch ungesättigten Säure C umgesetzt wird. Dabei bildet sich unter Ringöffnung der Epoxidringe eine Addukt Mischung ABC, wobei die Moleküle eine Halbester- und eine



Hydroxylgruppe aufweisen, die bevorzugt sekundär ist. In einer separaten Reaktion (Schritt 3) wird ein Urethanacrylat DEF hergestellt aus einem mehrfunktionellen Isocyanat D, gegebenenfalls einer gesättigten mehrfunktionellen aliphatischen Hydroxyverbindung E und einer olefinisch ungesättigten aliphatischen Verbindung F mit einer Hydroxylgruppe und mindestens einer olefinischen Doppelbindung. Anschließend wird die Adduktmischung ABC mit den ungesättigten Urethanen DEF im vierten Schritt gemischt zu den erfindungsgemäßen Mischungen.

Dabei beträgt das Verhältnis der Masse der Epoxidharze ABC zur Masse der Urethane DEF (wobei jedesmal die Massen der Festharze, also ohne Anteil von Dispergiermittel oder Lösungsmittel betrachtet werden) 90 bis 30 zu 10 bis 70, bevorzugt 80 bis 35 zu 20 bis 65, und insbesondere 60 bis 40 zu 40 bis 60.

Dabei wird bevorzugt so vorgegangen, daß zunächst aus einem Epoxidharz mit im Mittel ca. 2 Epoxidgruppen pro Molekül und einem Polyäthylenglykol unter Ringöffnung der Epoxidgruppen ein in Wasser dispergierbares Epoxidharz hergestellt wird, das anschließend durch Umsetzung mit einem der in der Beschreibung der Komponente B genannten mehrwertigen Phenole und einem der in der Beschreibung der Komponente B genannten Glycidyläther oder -ester in einer Advancement-Reaktion das hydrophile Epoxidharz A bis zu dem bevorzugten Epoxidgruppengehalt von ca. 1,2 bis ca. 1,5 mol/kg ("EV-Wert" von ca. 670 bis ca. 830 g/mol) aufgebaut wird. Dabei wird das Dispergiermittel Wasser aus dem Umsetzungsprodukt des Epoxidharzes mit dem Polyäthylenglykol vor der Katalysatorzugabe durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wird das Epoxidharz B zugemischt und zu dieser Mischung die Säure C gegeben. Die Addition der Säure C an die Epoxidharzmischung erfolgt bei Temperaturen von bevorzugt 90 bis 130 °C während ca. 6 bis 10 Stunden, wobei die Säurezahl des Gemischs auf einen Wert von weniger als 10 mg/g absinkt.

Die Säurezahl ist gemäß DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402) definiert als der Quotient derjenigen Masse  $m_{\text{KOH}}$  an Kaliumhydroxid, die erforderlich ist, um eine zu untersuchende Probe zu neutralisieren, und der Masse  $m_b$  dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

Das ungesättigte Acrylat wird bevorzugt so hergestellt, indem die Hydroxylgruppen-haltige ungesättigte Verbindung F, gegebenenfalls gemischt mit dem mehrfunktionellen aliphatischen

Alkohol **E**, und bevorzugt mit einem die Urethanbildung beschleunigenden Katalysator vorgelegt wird, die Vorlage auf 60 bis 90 °C aufgeheizt wird und das Isocyanat **D** so zudosiert wird, daß die Temperatur im genannten Bereich bleibt. Nach Erreichen eines Isocyanatgehalts von weniger als 0,1 cg/g (Massenanteil weniger als 1 %) wird die Reaktionsmasse abgekühlt und das erhaltene Urethan **DEF** mit der Epoxidkomponente **ABC** vermischt.

Es ist auch möglich, der Mischung von **ABC** und **DEF** eine weitere Menge des Addukts von Epoxidharz und Polyäthylenglykol gemäß der Komponente **A** zuzusetzen, um die Dispergierbarkeit des Gemischs zu verbessern. Diese Menge kann bevorzugt 2 bis 10 %, insbesondere 4 bis 8 % der Summe der Massen von **ABC** und **DEF** betragen. Dies Verhältnis bezieht sich jeweils auf die Massen der Festkörper.

Die Erfindung betrifft weiter eine bevorzugte Ausführungsform, in der das nichtionisch stabilisierte Epoxidharz **ABC** oder dessen Mischung mit dem ungesättigten Acrylat **DEF** gemischt wird mit Umsetzungsprodukten **G'GHI** aus Epoxidharzen **G'** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und Reaktionsprodukten **GHI** von Epoxidharzen **G**, Fettsäuren **H** und Aminen **I**, die beschrieben sind in der europäischen Patentanmeldung EP-A 1 233 034. Durch die Bezugnahme wird die Beschreibung dieser Umsetzungsprodukte und das zu ihnen führende Herstellverfahren in die Offenbarung dieser Anmeldung mit aufgenommen. Es hat sich bei den Untersuchungen, die zu dieser Erfindung geführt haben, gezeigt, daß das bereits hervorragende Korrosionsschutzverhalten von Beschichtungen, die mit dem erfindungsgemäßen fremdemulgierten Epoxidharz formuliert sind, durch diese Zumischung nochmals verbessern läßt.

Dabei beträgt das Verhältnis der Masse des Epoxidharzes **ABC** oder der Summe der Massen des Epoxidharzes **ABC** und des Urethans **DEF** zur Masse des Umsetzungsprodukts **G'GHI** 90 bis 30 zu 10 bis 70, bevorzugt 80 bis 40 zu 20 bis 60, und besonders bevorzugt 70 bis 45 zu 30 bis 55.

Die Epoxidharze **G** und **G'** entsprechen ansonsten der Beschreibung für die Komponente **B**, ihr spezifischer Epoxidgruppengehalt beträgt unabhängig voneinander jeweils bevorzugt 0,4 bis 7 mol/kg, insbesondere 0,6 bis 6 mol/kg. In einer bevorzugten Ausführungsform werden für **G**

und **G'** jeweils Diepoxidverbindungen eingesetzt, wobei die spezifischen Epoxidgruppengehalte bei **G** 0,5 bis 4 mol/kg, und bei **G'** 2 bis 5,9 mol/kg betragen.

Besonders bevorzugt werden für **G** und **G'** jeweils Epoxidharze auf Basis von Bisphenol A und Bisphenol F sowie deren Mischungen.

Die Fettsäuren **H** weisen mindestens eine olefinische Doppelbindung auf, und haben 6 bis 30, bevorzugt 8 bis 26, und insbesondere 16 bis 22 Kohlenstoffatome. Bevorzugt sind Palmoleinsäure, Ölsäure und Erucasäure; Linolsäure, Linolensäure und Elaostearinsäure, Arachidonsäure und Clupanodonsäure sowie die aus den natürlich vorkommenden Ölen als Gemische erhältlichen Fettsäuren wie Leinölfettsäure, Sojaölfettsäure, Conjuvandel-Fettsäure, Tallölfettsäure, Baumwollsaatölfettsäure, Rapsölfettsäure, Fischölfettsäure und die aus dehydratisierten Ricinusöl gewonnenen Fettsäuregemische.

Die Amine **I** sind bevorzugt aliphatische, lineare, cyclische oder verzweigte Amine, die mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe enthalten. Sie weisen bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatome auf und können auch tertiäre Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen enthalten. Besonders geeignet sind primäre Monoamine mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Hexylamin, Cyclohexylamin, 2-Äthylhexylamin und Stearylamin, primäre Diamine wie Äthylendiamin, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan, primär-tertiäre Diamine wie Dimethylaminopropylamin, Diäthylaminopropylamin, diprimär-sekundäre Amine wie Diäthylentriamin, 1,9-Diamino-5-azanonan, 1,13-Diamino-7-azatridecan, Triäthylentetramin und Tetraäthylenpentamin sowie die als ®Polymin im Handel erhältlichen Gemische oligomerer Diaminopolyäthylenimine, ferner sekundäre Amine und Diamine wie Piperidin, Piperazin, Di-n-butylamin, Morpholin, und hydroxyfunktionelle Amine wie Äthanolamin, Diäthanolamin und Diisopropanolamin. Es können auch Gemische der genannten Amine eingesetzt werden.

Die Produkte **GHI** lassen sich durch sequentielle Reaktion herstellen, wobei zunächst die Epoxidverbindungen **G** mit den Aminen **I** zu einem Produkt **GI** umgesetzt werden und diese Addukte im zweiten Schritt mit den Fettsäuren **H** zu dem Zwischenprodukt **GHI** reagiert werden. Es ist jedoch auch möglich, zunächst die Epoxidverbindungen **G** mit den Fettsäuren **H** zu einem Produkt **GH** umzusetzen, und die verbliebene Epoxidgruppen in **GH** dann mit den Aminen **I** zu reagieren. Es ist ebenfalls möglich, die Reaktion zugleich vorzunehmen und so in

einem Schritt zu den Zwischenprodukten **GHI** zu gelangen. Die Mengen der Edukte **G**, **H** und **I** werden so gewählt, daß im wesentlichen alle Epoxidgruppen, d. i. mindestens 90 %, bevorzugt mindestens 95 %, und insbesondere mindestens 98 % der in **G** ursprünglich vorhandenen Epoxidgruppen umgesetzt werden. Ebenso ist die Reaktion vorzugsweise so zu führen, daß das Zwischenprodukt **GHI** keine reaktiven Aminwasserstoffatome mehr aufweist, maximal jedoch darf der Gehalt an Aminwasserstoffatomen 10 mmol/kg betragen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte **G'GHI** werden die Komponenten bevorzugt in den folgenden Stoffmengenanteilen umgesetzt:

auf 1 mol der Epoxidverbindung **G** werden 0,1 bis 1,0 mol, bevorzugt 0,2 bis 0,9 mol und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,8 mol der Fettsäuren **H** und 0,5 bis 1,9 mol, bevorzugt 0,6 bis 1,75 mol, und besonders bevorzugt 0,65 bis 1,5 mol der Amine **I** in der ersten Stufe eingesetzt, und darauf in der zweiten Stufe 0,2 bis 1,0 mol, bevorzugt 0,25 bis 0,9, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 mol der Epoxidverbindung **G'** mit dem Addukt der ersten Stufe reagiert.

Die erfindungsgemäßen fremdemulgierten wäßrigen Epoxidharze sowie die solche enthaltenden Mischungen lassen sich zur Beschichtungsmitteln formulieren, die auf Substraten wie Metallen, Kunststoffen, Holz, Textilien oder Karton rasch trocknende Filme bilden, die durch Bestrahlen mit energiereichem Licht oder anderer aktinischer Strahlung zu zähelastischen Filmen ausgehärtet werden könne, die hervorragende Haftung auf dem Untergrund zeigen, auch bei schlagartiger Beanspruchung nicht einreißen oder abplatzen, und die ausgezeichneten Korrosionsschutz insbesondere gegen sauer und salzhaltige wäßrige Lösungen ermöglichen.

Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Beschichtung von Metallen geeignet, wobei die Lackfilme das Substrat wirkungsvoll vor Korrosion schützen und eine Beschichtung mit hervorragender Elastizität ergeben.

Zur Formulierung von Lacken werden bevorzugt Photoinitiatoren zugesetzt, gegebenenfalls weitere übliche Zusätze wie Entschäumer, Verlaufsmittel oder, wenn pigmentierte Lacke hergestellt werden, auch Antiabsetzmittel. Die Lackschicht wird nach dem Auftragen nach einem der üblichen Verfahren wie Walzen, Tauchen, Streichen, Aufrakeln oder Sprühen bei 20 bis 90 °C, bevorzugt bei ca. 60 bis ca. 70 °C abgelüftet und anschließend durch Bestrahlen mit energiereicher Strahlung, insbesondere UV-Licht, durch Vernetzung gehärtet.

Durch die nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert. In den Beispielen bedeuten ebenso wie im vorhergehenden Text alle Angaben mit der Einheit “%” Massenanteile (Quotient der Masse des betreffenden Stoffes und der Masse der Mischung), soweit nicht anders angegeben. Konzentrationsangaben in “%” sind Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung (Masse des gelösten Stoffes, dividiert durch die Masse der Lösung).

#### **Beispiel 1     Hydrophiles Epoxidharz**

1000 g Polyäthylenglykol PEG 4000 (mittlere molare Masse ca. 4000 g/mol) wurden auf 120 °C erhitzt und unter Durchleiten von Stickstoff bei vermindertem Druck vom gelösten Wasser befreit. Dann wurden 110 g Bisphenol A-Diglycidyläther und danach 1,7 g einer 50 %igen wäßrigen Lösung von Tetrafluorborsäure zugefügt. Nach Erreichen eines konstanten spezifischen Epoxidgruppengehalts von ca. 0,1 bis 0,2 mol/kg wurde durch Zugabe von 1100 g Wasser verdünnt bis auf einem Festkörper-Massenanteil von ca. 50 %.

#### **Beispiel 2     Epoxidharz-Säure-Addukt**

534 g Bisphenol A-Diglycidyläther wurden mit 165 g Bisphenol A und 600 g der wäßrigen Lösung aus Beispiel 1 vermischt und auf 125 °C geheizt. Unter vermindertem Druck wurden ca. 300 g Wasser aus der Mischung abdestilliert, der entwässerten Mischung wurden bei der gehaltenen Temperatur 0,2 g Triphenylphosphin zugesetzt. Durch die Wärmetönung heizte sich die Mischung auf ca. 140 °C auf. Es wurde bei dieser Temperatur ca. 4 h gehalten, bis der spezifische Epoxidgruppengehalt auf 1,3 bis 1,4 mol/kg abgesunken war. Anschließend wurden weiter 700 g Bisphenol A-Diglycidyläther zugegeben und die Mischung wurde auf 105 °C abgekühlt. Unter einem Luftschleier wurden 365 g Acrylsäure, stabilisiert mit 4 g Hydrochinon-Monomethyläther, und 2 g Benzyltrimethylamin während ca. 2 Stunden zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 8 Stunden gerührt, bis die Säurezahl auf weniger als 10 mg/g gesunken war.

**Beispiel 3 Urethanacrylat**

1334 g eines Addukts von gleichen Stoffmengen von Acrylsäure und dem Glycidylester der ®Versatic-10-Säure (einer Mischung von in  $\alpha$ -Stellung verzweigten gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 10 Kohlenstoffatomen, wobei mindestens einer der Alkylreste in  $\alpha$ -Stellung ein Methylrest ist), 180 g 1,4-Butandiol, 3 g Hydrochinonmonomethyläther und 0,6 g Dibutylzinndilaurat wurden gemischt und auf 70 bis 80 °C aufgeheizt. Unter einem Luftschleier wurden 696 g einer technischen Mischung von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat so zugegeben, daß die Temperatur gehalten werden konnte. Nach ca. 2 Stunden war der Massenanteil an nicht umgesetzten Isocyanatgruppen auf unter 0,1 % gefallen.

**Beispiel 4 Mischung von Urethanacrylat und Epoxidharz-Säure-Addukt**

1845 g des Epoxidharz-Säure-Addukts aus Beispiel 2 wurden mit 1760 g des Urethanacrylats aus Beispiel 3 unter gutem Rühren gemischt. In drei Portionen wurden jeweils 609 g voll entsalztes (VE-) Wasser zugesetzt und mit einem schnellaufenden Rührer intensiv vermischt. Durch Zugabe von weiteren 502 g VE-Wasser wurde auf einen Festkörper-Massenanteil von ca. 60 % eingestellt.

**Beispiel 5 Prüfung des Bindemittels aus Beispiel 4**

Zu 100 g der wäßrigen Dispersion aus Beispiel 4 wurde eine Lösung von 3 g eines Photoinitiators (®Irgacure 184) in 3 g Butylglykol gegeben. Die Viskosität des so hergestellten Klarlacks betrug 1014 mPa·s bei 23 °C und einem Schergefälle von 25 s<sup>-1</sup>.

Mit diesem Klarlack wurden ein Rostschutz-Bonderblech (Stahlblech aus ST 1405, unbehandelt, einseitig geschliffen, Beispiel 5.1) und ein Stahlblech 26S/60/OC (aus ST 1405, spritzphosphatiert, Beispiel 5.2) beschichtet und bei 60 °C während 10 min getrocknet. Die Trockenfilmstärke war jeweils 50 µm. Die Pendelhärte des Films (gemessen auf einer Glasplatte bei 50 µm Schichtdicke des Trockenfilms) betrug 24 h nach der Trocknung 174 s.

Als Vergleich (Beispiel 5V.1 und 5V.2) wurden Bleche aus demselben Material mit einem kommerziellen Urethanacrylat-Lack, gelöst in Reaktivverdünner (Trimethylolpropan-formalmonoacrylat) mit derselben Trockenfilmstärke geprüft. Die Vergleichsbeispiele V3 und V4 wurden mit einem wäßrigen Klarlack durchgeführt, der in der EP-B 0 694 531, Beispiel 6 mit Urethanharz aus Beispiel 4, beschrieben ist.

Dabei wurde der wäßrige Klarlack mit einer Rakel aufgetragen, bei Raumtemperatur ca. 10 bis 15 min abgelüftet, und anschließend durch Bestrahlen mit einer UV-Lampe (80 W) in einer Entfernung von 10 cm mit einem Vorschub von 5 bis 10 m/min gehärtet.

Neben der mechanischen Prüfung wurden die beschichteten Bleche bezüglich der Wasser- und Lösungsmittelfestigkeit der Beschichtung, und bezüglich der Korrosionsfestigkeit im Salzsprüh-test (mit und ohne Ritzen in der Lackschicht) geprüft. Bei der Lösungsmittel- (Aceton-) und der Wasserbeständigkeit wurde die Zeit angegeben, bis zu der keine oberflächlichen Veränderungen der Lackschicht zu erkennen waren. Im letzteren Fall wurde angegeben, welcher Anteil der beschichteten Fläche mit Rost befallen ist.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

#### **Beispiel 6 Mischung des Bindemittels aus Beispiel 4 mit einem Epoxid-Amin-Fettsäure-Addukt**

Gemäß der EP-A 1 233 034 wurde ein Addukt hergestellt:

1900 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem spezifischen Epoxidgruppengehalt von 2,1 mol/kg ("Epoxidäquivalentgewicht" EEW = 475 g/mol) wurden in Methoxypropanol als Lösungsmittel mit 420 g Tallölfettsäure (1,5 mol), 102 g Dimethylaminopropylamin (1 mol) und 53 g (0,5 mol) Diäthanolamin zu einer 70 %igen Lösung (70 g Feststoff in 100 g der Lösung) gelöst und bei 110 °C bis zum vollständigen Verbrauch der Epoxidgruppen reagiert.

Anschließend wurden 60 mmol Essigsäure auf 100 g des Festharzes zugegeben, und dann wurde mit voll entsalztem Wasser verdünnt auf einen Festkörper-Massenanteil (Massenanteil an nichtflüchtigen Stoffen) von 40 %.

Zu dieser wäßrigen Lösung wurde bei 90 °C innerhalb von einer Stunde 250 g Bisphenol A-Diglycidyläther zugegeben, und die Mischung wurde unter Rühren bei dieser Temperatur gehalten, bis keine Epoxidgruppen mehr nachweisbar waren. Durch weiteren Zusatz von Wasser wurde auf einen Festkörper-Massenanteil von 38 % verdünnt.

60 g dieses wäßrigen Bindemittels wurden mit 60 g des Bindemittels aus Beispiel 4 vermischt, es wurden weiter 30 g Wasser sowie eine Lösung von 3 g ®Irgacure 184 in 3 g Butylglykol zugesetzt. Die Viskosität des so hergestellten Klarlacks betrug 122 mPa·s. Die Pendelhärte eines Films (gemessen auf einer Glasplatte bei 50 µm Schichtdicke des Trockenfilms) betrug 24 h nach der Trocknung 111 s.

#### **Beispiel 7    Prüfung der Harze aus Beispiel 6**

Bleche aus demselben Material wie in Beispiel 5 wurden mit dem Klarlack aus Beispiel 7 beschichtet (Beispiele 7.1 und 7.2), ebenfalls zu einer Trockenfilmstärke von 50 µm. Die Applikation und Vernetzung des Lacks durch Bestrahlen erfolgte wie im Beispiel 5. Die Ergebnisse der mechanischen Tests, der Beständigkeitsprüfung und der Korrosionsprüfung in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.



Tabelle 1 Ergebnisse der mechanischen Prüfung

Klarlack aus Beispiel	5		Vergleich				7	
Blech	5.1 Rostschut z-bonder	5.2 phos- phatiert	V.1 Rostschut z-bonder	V.2 phos- phatiert	V.3 Rostschut z-bonder	V.4 phos- phatiert	7.1 Rostschutz- bonder	7.2 phos- phatiert
Erichsen-Tiefung in mm	8,5	6,5	9	9	8	7	9	9
Kugelschlag-Test in J (in lb)	7,9/3,4 (70/30)	3,4/1,1 (30/10)	9,0/9,0 (80/80)	9,0/9,0 (80/80)	9,0/7,9 (80/70)	7,9/5,7 (70/50)	7,9/5,7 (70/50)	5,7/4,5 (50/40)
Gitterschnitt	3/4	0/0	0/0	0/0	3/4	1/2	0/0	0/0

Die Erichsen-Tiefung wurde gemäß der Norm DIN EN ISO 1520, der Gitterschnitt gemäß der Norm DIN EN ISO 2409 gemessen und ausgewertet. Der Schlagtest wird gemäß der ASTM-Norm D 2794 durchgeführt.

Es ergibt sich, daß die wäßrigen Klarlacke gemäß den Beispielen 5 und 7 zu Filmen führen, deren mechanische Werte denen der bekannten in Reaktivverdünnern gelösten Systeme ebenbürtig sind.

Tabelle 2 Beständigkeit und Korrosionsfestigkeit

Klarlack aus Beispiel	5		Vergleich				7	
Blech	5.1 Rostschut- z-bonder	5.2 phos- phatiert	V.1 Rostschut- z-bonder	V.2 phos- phatier- t	V.3 Rostschutz- bonder	V.4 phos- phatiert	7.1 Rostschutz- bonder	7.2 phos- phatiert
Wasserbeständigkeit in h	> 24	> 24	> 24	> 24	> 24	> 24	> 24	> 24
Acetonbeständigkeit in h	> 24	> 24	> 4	> 4	16	16	1	1
Salzsprühtest nach 24 h mit	10 mm	i. O.	20 mm	i. O.	20 mm	10 mm	i. O.	i. O.
ohne Ritz	30 % B	i. O.	80 % R	i. O.	40 % B	20 % B	i. O.	i. O.
Salzsprühtest nach 72 h mit	20 mm	i. O.		i. O.	100 % B	90 % B	2 mm	i. O.
ohne Ritz	80 % B	i. O.		5 % R	100 % B	90 % B	i. O.	i. O.
Salzsprühtest nach 96 h mit		i. O.		i. O.			2 mm	i. O.
ohne Ritz		i. O.		10 % R			i. O.	i. O.
Salzsprühtest nach 360 h mit		7 mm		5 mm 10 % R			20 mm 10 % R	2 mm
ohne Ritz		2 % R		30 % R			40 % R, w	w

Dabei werden als "Beständigkeit" die Zeiten angegeben, innerhalb derer der Film bei Kontakt mit dem betreffenden Agens (Wasser bzw. Aceton) kein sichtbare Veränderung zeigt. Im Salzsprühtest bedeuten die Längenangaben in mm den Weg der Unterwanderung durch Rost vom Ritz weg, die Bezeichnungen: "R" den Flächenanteil in %, der von Rost befallen ist, ein kleines "w" bedeutet "Weißrost".

Bei dem Test werden die Kanten der Bleche mit Klebeband umklebt bis ca. 1 cm Abstand von der Kante, dies verhindert das Abheben des Lackfilms von der Kante.

Es ist deutlich, daß die erfindungsgemäßen wäßrigen Klarlacke einen erheblich besseren Korrosionsschutz verleihen als die bekannten Systeme auf Basis von Reaktivverdünnern (V1 und V2) sowie die bekannten wäßrigen Systeme auf Basis von anionisch stabilisierten Urethanacrylaten (V3 und V4 gemäß der EP-B 0 694 531).

## Patentansprüche

1. Wäßrige strahlenhärtbare Bindemittel enthaltend nichtionisch stabilisierte Epoxidharze **ABC**, dadurch gekennzeichnet, daß sie Bausteine enthalten von mit Polyäthylenglykol modifizierten Epoxidharzen **A**, von Epoxidharzen **B**, die frei von Polyäthylenglykol sind, und von olefinisch ungesättigten Säuren **C**, und daß mindestens 50 % aller von den Epoxidharzen **A** und **B** abgeleiteten Reaktionsprodukte mindestens eine Estergruppe enthalten, die durch Reaktion einer endständigen Epoxidgruppe mit einer olefinisch ungesättigten Säure **C** gebildet ist.
2. Wäßrige strahlenhärtbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ungesättigte Urethane **DEF** enthalten, abgeleitet von mehrfunktionellen Isocyanaten **D**, von mehrfunktionellen aliphatischen Alkoholen **E** und von Hydroxylgruppen-haltigen olefinisch ungesättigten Verbindungen **F**.
3. Wäßrige strahlenhärtbare Bindemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Masse der Epoxidharze **ABC** zu Masse der Urethane **DEF** 90 bis 30 zu 10 bis 70 beträgt.
4. Wäßrige strahlenhärtbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Umsetzungsprodukte **G'GHI** enthalten aus Epoxidharzen **G'** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und Reaktionsprodukten **GHI** von Epoxidharzen **G**, Fettsäuren **H** und Aminen **I**.
5. Wäßrige strahlenhärtbare Bindemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Masse von Epoxidharzen **ABC** zur Masse der Umsetzungsprodukte **G'GHI** 90 bis 30 zu 10 bis 70 beträgt.
6. Wäßrige strahlenhärtbare Bindemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Umsetzungsprodukte **G'GHI** enthalten aus Epoxidharzen **G'** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und Reaktionsprodukten **GHI** von Epoxidharzen **G**, Fettsäuren **H** und Aminen **I**.

7. Wäßrige strahlenhärtbare Bindemittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Summe der Massen von Epoxidharzen **ABC** und Urethanen **DEF** zur Masse der Umsetzungsprodukte **G'GHI** 90 bis 30 zu 10 bis 70 beträgt.
8. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen strahlenhärtbaren Bindemitteln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst ein mit Polyäthylenglykol modifiziertes Epoxidharz **A** durch Umsetzung der dem Epoxidharz zugrundeliegenden Hydroxyverbindung und dem dem Epoxidharz zugrundeliegenden Diepoxid im Sinne einer Advancement-Reaktion hergestellt wird, dies mit einem nicht mit Polyoxyäthylengruppen modifizierten Epoxidharz **B** vermischt und im zweiten Schritt diese Mischung mit einer olefinisch ungesättigten Säure **C** umgesetzt wird, wobei sich unter Ringöffnung der Epoxidringe eine Adduktmischung **ABC** bildet.
9. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen strahlenhärtbaren Bindemitteln nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus einem mehrfunktionellen Isocyanat **D**, gegebenenfalls einer gesättigten mehrfunktionellen aliphatischen Hydroxyverbindung **E** und einer olefinisch ungesättigten aliphatischen Verbindung **F** mit einer Hydroxylgruppe und mindestens einer olefinischen Doppelbindung ein Urethanacrylat **DEF** hergestellt wird und dies mit dem gemäß Anspruch 8 hergestellten Addukt **ABC** vermischt wird.
10. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen strahlenhärtbaren Bindemitteln nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß durch Umsetzung von Epoxidverbindungen **G** mit Aminen **I** und Fettsäuren **H** eine Zwischenprodukt hergestellt wird, das durch anschließende Reaktion mit einem Epoxidharz **G'** mit mindestens 2 Epoxidgruppen pro Molekül zu dem Addukt **G'GHI** umgesetzt wird, das mit dem gemäß Anspruch 8 hergestellten Addukt **ABC** vermischt wird.
11. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen strahlenhärtbaren Bindemitteln nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß durch Umsetzung von Epoxidverbindungen **G** mit Aminen **I** und Fettsäuren **H** eine Zwischenprodukt hergestellt wird, das durch anschließende Reaktion mit einem Epoxidharz **G'** mit mindestens 2 Epoxidgruppen pro Molekül zu dem Addukt **G'GHI** umgesetzt wird, das mit der gemäß Anspruch 9 hergestellten Mischung vermischt wird.

12. Verwendung von wäßrigen strahlenhärtbaren Bindemitteln nach einem der Ansprüche 1, 2, 4 oder 6 zur Herstellung von Korrosionsschutzbeschichtungen auf Substraten, umfassend die Schritte Mischen der Bindemittel mit einem Photoinitiator und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, Aufziehen des wäßrigen Lacks nach einem der Verfahren Walzen, Tauchen, Sprühen, Aufrakeln oder Streichen auf ein Substrat, Ablüften der Beschichtung bei einer Temperatur von 20 bis 90 °C und Vernetzung durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung.

13. Verwendung gemäß Anspruch 12 zur Herstellung von Korrosionsschutzbeschichtungen auf Metallen.

o-o-o-o-o

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PO 03/11561

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D163/10 C09D175/14 C08G59/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 452 929 A (POWERS EDWARD J ET AL) 5 June 1984 (1984-06-05) claims	1,12,13
A	US 4 351 922 A (YOSHIDA TOORU ET AL) 28 September 1982 (1982-09-28) claims	1
A	WO 02/48226 A (GOO CHEMICAL CO LTD ; HASHIMOTO SOICHI (JP)) 20 June 2002 (2002-06-20) claims	1
L	& EP 1 359 172 A (GOO CHEMICAL CO LTD) 5 November 2003 (2003-11-05)	1
A	US 4 151 219 A (BREWBAKER JAMES L ET AL) 24 April 1979 (1979-04-24) claim	1

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 2004

Date of mailing of the international search report

23/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

P 03/11561

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 997 486 A (VIANOVA KUNSTHARZ AG)  3 May 2000 (2000-05-03)  claims</p>	1, 12, 13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT 03/11561

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4452929	A	05-06-1984	NONE	
US 4351922	A	28-09-1982	NONE	
WO 0248226	A	20-06-2002	AU 2106402 A EP 1359172 A1 WO 0248226 A1	24-06-2002 05-11-2003 20-06-2002
EP 1359172	A	05-11-2003	AU 2106402 A EP 1359172 A1 WO 0248226 A1	24-06-2002 05-11-2003 20-06-2002
US 4151219	A	24-04-1979	NONE	
EP 0997486	A	03-05-2000	AT 409631 B AT 179698 A BR 9905136 A EP 0997486 A1 JP 2000129118 A KR 2000029350 A US 6350796 B1	25-09-2002 15-02-2002 08-08-2000 03-05-2000 09-05-2000 25-05-2000 26-02-2002



# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 03/11561

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C09D163/10 C09D175/14 C08G59/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08L C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 452 929 Å (POWERS EDWARD J ET AL) 5. Juni 1984 (1984-06-05) Ansprüche	1, 12, 13
A	US 4 351 922 A (YOSHIDA TOORU ET AL) 28. September 1982 (1982-09-28) Ansprüche	1
A	WO 02/48226 A (GOO CHEMICAL CO LTD ; HASHIMOTO SOICHI (JP)) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Ansprüche	1
L	& EP 1 359 172 A (GOO CHEMICAL CO LTD) 5. November 2003 (2003-11-05)	1
A	US 4 151 219 A (BREWBAKER JAMES L ET AL) 24. April 1979 (1979-04-24) Anspruch	1

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. März 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deraedt, G

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 997 486 A (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 3. Mai 2000 (2000-05-03) Ansprüche -----	1,12,13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC 03/11561

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4452929	A	05-06-1984	KEINE		
US 4351922	A	28-09-1982	KEINE		
WO 0248226	A	20-06-2002	AU	2106402 A	24-06-2002
			EP	1359172 A1	05-11-2003
			WO	0248226 A1	20-06-2002
EP 1359172	A	05-11-2003	AU	2106402 A	24-06-2002
			EP	1359172 A1	05-11-2003
			WO	0248226 A1	20-06-2002
US 4151219	A	24-04-1979	KEINE		
EP 0997486	A	03-05-2000	AT	409631 B	25-09-2002
			AT	179698 A	15-02-2002
			BR	9905136 A	08-08-2000
			EP	0997486 A1	03-05-2000
			JP	2000129118 A	09-05-2000
			KR	2000029350 A	25-05-2000
			US	6350796 B1	26-02-2002